

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-157900

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/38

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-353199

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.11.2001

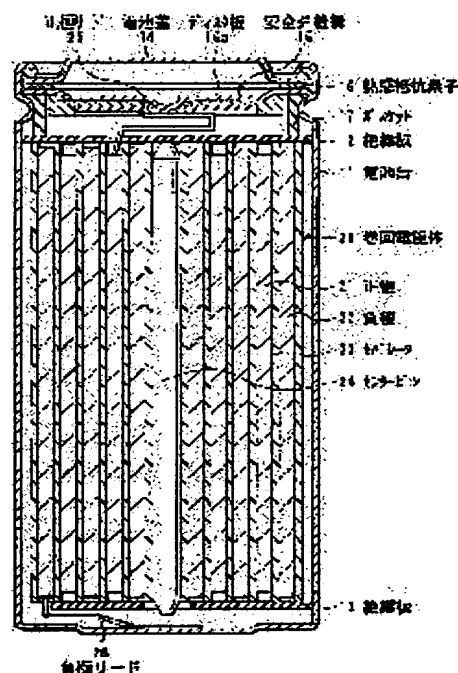
(72)Inventor : FUJITA SHIGERU  
AKASHI HIROYUKI  
ADACHI MOMOE

## (54) BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery capable of improving a characteristic by improving chemical stability of an electrolyte.

SOLUTION: This battery has a rolled electrode body 20 rolling a belt-like positive electrode 21 and a negative electrode 22 via a separator 23. Lithium metal deposits on the negative electrode 22 in the middle of charging. Capacity of the negative electrode 22 is expressed by the total of a capacity component by storage and separation of lithium and a capacity component by deposition and dissolution of the lithium metal. The separator 23 is impregnated with the electrolyte of dissolving electrolyte salt in a solvent, and the solvent includes a substance having a CSO3 structure such as 1,3-propane sultone and ethyl methane sulfonate or a substance having an OSO3 structure such as 1,3,2-dioxathiolane 2,2-dioxide and dimethyl sulfate. Thus, the chemical stability of the electrolyte is improved, side reaction is restrained, and a charge-discharge cycle characteristic is improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-157900  
(P2003-157900A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z 5 H 0 2 9

4/38

4/38

A 5 H 0 5 0

4/58

4/58

Z

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-353199(P2001-353199)

(22) 出願日 平成13年11月19日 (2001. 11. 19)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 藤田 茂

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

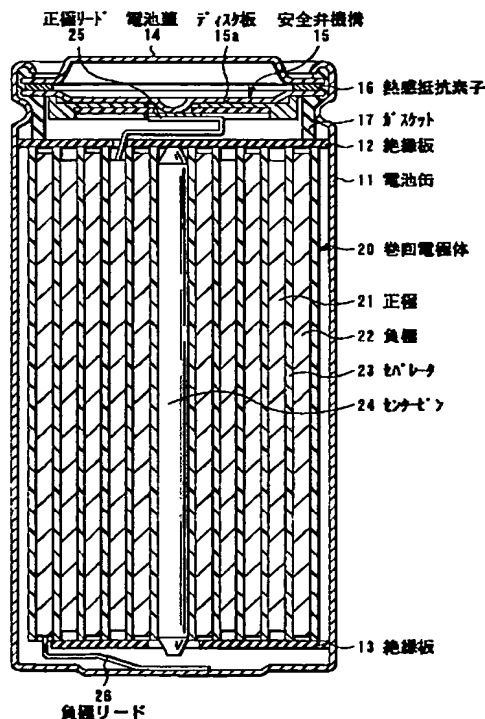
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 電解質の化学的安定性を改善し、特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を備える。負極22には充電の途中においてリチウム金属が析出するようになっており、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分とリチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表される。セパレータ23には溶媒に電解質塩が溶解された電解液が含浸されており、溶媒は1, 3-プロパンスルホンやエチルメタンスルフォネートなどのCSO<sub>3</sub>構造を有する物質または1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-ジオキシドや硫酸ジメチルなどのOSO<sub>3</sub>構造を有する物質を含んでいる。これにより電解質の化学的安定性が向上し、副反応が抑制され、充放電サイクル特性が改善される。



1

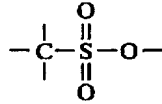
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、

前記電解質は化 1 に示した  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質を含むことを特徴とする電池。

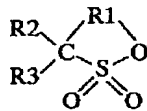
## 【化 1】



【請求項 2】 前記電解質は前記  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質を含む溶媒を含有し、この溶媒における前記  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質の含有量は 0.01 質量%以上 40 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

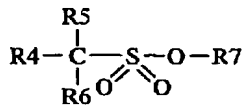
【請求項 3】 前記  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質は、化 2 に示した環状化合物および化 3 に示した鎖状化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

## 【化 2】



(式中、R1 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表し、R2 および R3 は水素、炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基をそれぞれ表す。)

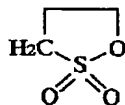
## 【化 3】



(式中、R4、R5 および R6 は水素、炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基をそれぞれ表し、R7 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表す。)

【請求項 4】 前記  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質は、化 4 に示した 1, 3-プロパンスルクトンを含むことを特徴とする請求項 3 記載の電池。

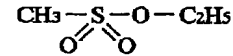
## 【化 4】



2

【請求項 5】 前記  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質は、化 5 に示したエチルメタンスルフォネートを含むことを特徴とする請求項 3 記載の電池。

## 【化 5】



【請求項 6】 前記負極は前記軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

10 【請求項 7】 前記負極は炭素材料を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

【請求項 8】 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 7 記載の電池。

【請求項 9】 前記負極は黒鉛を含むことを特徴とする請求項 8 記載の電池。

【請求項 10】 前記負極は、前記軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 6 記載の電池。

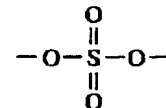
20 【請求項 11】 前記負極は、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、ヒ素 (As)、銀 (Ag)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y) またはハフニウム (Hf) の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 10 記載の電池。

【請求項 12】 前記軽金属はリチウム (Li) を含むことを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 13】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、

前記電解質は化 6 に示した  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質を含むことを特徴とする電池。

## 【化 6】



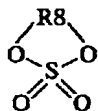
【請求項 14】 前記電解質は前記  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質を含む溶媒を含有し、この溶媒における前記  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質の含有量は 0.01 質量%以上 20 質量%以下であることを特徴とする請求項 13 記載の電池。

【請求項 15】 前記  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質は、化 7 に示した環状化合物および化 8 に示した鎖状化合物か

3

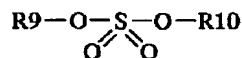
らなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 13 記載の電池。

【化 7】



(式中、R8 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表す。)

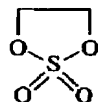
【化 8】



(式中、R9 および R10 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表す。)

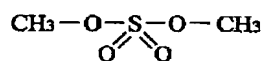
【請求項 16】 前記  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質は、化 9 に示した 1, 3, 2-ジオキサチオラン 2, 2-ジオキシドを含むことを特徴とする請求項 15 記載の電池。

【化 9】



【請求項 17】 前記  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質は、化 10 に示した硫酸ジメチルを含むことを特徴とする請求項 15 記載の電池。

【化 10】



【請求項 18】 前記負極は前記軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求項 13 記載の電池。

【請求項 19】 前記負極は炭素材料を含むことを特徴とする請求項 18 記載の電池。

【請求項 20】 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 19 記載の電池。

【請求項 21】 前記負極は黒鉛を含むことを特徴とする請求項 20 記載の電池。

【請求項 22】 前記負極は、前記軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 18 記載の電池。

【請求項 23】 前記負極は、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、ケイ素 (Si)、亜鉛 (Zn)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、ヒ素 (As)、銀 (Ag)、ジルコニウ

4

ム (Zr)、イットリウム (Y) またはハフニウム (Hf) の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 22 記載の電池。

【請求項 24】 前記軽金属はリチウム (Li) を含むことを特徴とする請求項 13 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に係り、特に、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表される電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、PDA (personal digital assistant; 個人用携帯型情報端末機器) あるいはノート型コンピュータに代表される携帯型電子機器の小型化および軽量化が精力的に進められ、その一環として、それらの駆動電源である電池、特に二次電池のエネルギー密度の向上が強く望まれている。

【0003】高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム (Li) を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池では、負極材料中に吸蔵されたリチウムが必ずイオン状態であるように設計されるため、エネルギー密度は負極材料中に吸蔵することが可能なリチウムイオン数に大きく依存する。よって、リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの吸蔵量を高めることによりエネルギー密度を更に向上させることができると考えられる。しかし、現在リチウムイオンを最も効率的に吸蔵および離脱することが可能な材料とされている黒鉛の吸蔵量は、1g 当たりの電気量換算で 372mAh と理論的に限界があり、最近では精力的な開発活動により、その限界値まで高められつつある。

【0004】高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、また、負極にリチウム金属を用い、負極反応にリチウム金属の析出および溶解反応のみを利用したリチウム二次電池がある。リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が  $2054\text{mAh/cm}^3$  と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛の 2.5 倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度を得られるものと期待されている。これまでも、多くの研究者等によりリチウム二次電池の実用化に関する研究開発がなされてきた (例えば、Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編, Academic Press, 1983, London, New York)。

【0005】ところが、リチウム二次電池は、充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きく、特に大きな電流条件、いわゆる急速充電した場合にそれは顕著化し、

実用化が難しいという問題があった。この容量劣化は、リチウム二次電池が負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用していることに基いており、充放電に伴い、正負極間で移動するリチウムイオンに対応して負極の体積が容量分だけ大きく増減するので、負極の体積が大きく変化し、リチウム金属結晶の溶解反応および再結晶化反応が可逆的に進みづらくなってしまうことによるものである。しかも、負極の体積変化は高エネルギー密度を実現しようとするほど大きくなり、容量劣化もい

【0006】そこで本発明者等は、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分との和により表される二次電池を新たに開発した（国際公開W0 01/22519 AIパンフレット参照）。これは、負極にリチウムを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、充放電サイクル特性を向上させることが期待

【0007】

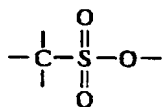
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この二次電池を実用化するには、さらなる特性の向上および安定化を図る必要があり、それには電極材料のみならず、電解質に関する研究開発も必要不可欠である。特に、電解質と電極との間に副反応が生じ、その副反応生成物が電極表面に堆積すると電池の内部抵抗が増加してしまい、充放電サイクル特性が著しく劣化してしまう。つまり、電解質の化学的安定性は非常に重要な問題である。

【0008】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、電解質の化学的安定性を改善し、特性を向上させることができる電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、電解質は化11に示した $\text{CSO}_3$ 構造を有する物質を含むものである。

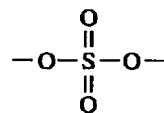
【化11】



【0010】本発明による第2の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、電解質は化12に示した $\text{OSO}_3$ 構造を有する物質を含むも

のである。

【化12】



【0011】本発明による第1または第2の電池では、電解質が化11に示した $\text{CSO}_3$ 構造または化12に示した $\text{OSO}_3$ 構造を有する物質を含んでいるので、電解質の化学的安定性が改善され、例えば、負極と電解質との副反応が抑制される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0013】【第1の実施の形態】図1は本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル（Ni）のめっきがされた鉄（Fe）により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0014】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient; PTC素子）16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0015】巻回電極体20は、例えば、センターピン24を中心に巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム（Al）などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は電池缶11に

溶接され電氣的に接続されている。

【0016】図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体21aの両面に正極合剤層21bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体21aの片面のみに正極合剤層21bを設けるようにしてもよい。正極集電体21aは、例えば、厚みが $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層21bは、例えば、厚みが $80\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ であり、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含んで構成されている。なお、正極合剤層21bの厚みは、正極合剤層21bが正極集電体21aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

【0017】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、一般式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属元素が好ましく、具体的には、コバルト(Co)、ニッケル、マンガン(Mn)、鉄、アルミニウム、バナジウム(V)およびチタン(Ti)のうちの少なくとも1種が好ましい。xは、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。また、他にも、スピネル型結晶構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、あるいはオリビン型結晶構造を有する $\text{LiFePO}_4$ なども高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

【0018】なお、このような正極材料は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において $600^\circ\text{C}$ ～ $1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

【0019】正極合剤層21bは、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料が挙げられ、そのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。例えば、図1に示したように正極21および負極22が巻回されている場

合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

【0020】負極22は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体22aの両面に負極合剤層22bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22aの片面のみに負極合剤層22bを設けるようにしてもよい。負極集電体22aは、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。特に、銅箔は高い電気伝導性を有するので最も好ましい。負極集電体22aの厚みは、例えば、 $6\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。 $6\mu\text{m}$ よりも薄いと機械的強度が低下し、製造工程において負極集電体22aが断裂しやすく、生産効率が低下してしまうからであり、 $40\mu\text{m}$ よりも厚いと電池内における負極集電体22aの体積比が必要以上に大きくなり、エネルギー密度を高くすることが難しくなるからである。

【0021】負極合剤層22bは、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて、例えば正極合剤層21bと同様の結着剤を含んでいてもよい。負極合剤層22bの厚みは、例えば、 $60\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ である。この厚みは、負極合剤層22bが負極集電体22aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

【0022】なお、本明細書において軽金属の吸蔵・離脱というのは、軽金属イオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、吸蔵された軽金属が完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインターカレーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物を含む合金への軽金属の吸蔵、あるいは合金の形成による軽金属の吸蔵も挙げることができる。

【0023】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料が挙げられる。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好な充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。

【0024】黒鉛としては、例えば、真密度が $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のものが好ましく、 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが $14.0\text{nm}$ 以上であることが必要である。また、(00

2) 面の面間隔は 0.340 nm 未満であることが好ましく、0.335 nm 以上 0.337 nm 以下の範囲内であればより好ましい。

【0025】黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 ( $N_2$ ) などの不活性ガス気流中において 300℃～700℃で炭化し、毎分 1℃～100℃の速度で 900℃～1500℃まで昇温してこの温度を 0 時間～30 時間程度保持し仮焼すると共に、2000℃以上、好ましくは 2500℃以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

【0026】出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは 3,5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高 400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約 500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる（液相炭素化過程）。

【0027】有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

【0028】なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

【0029】例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を 1000℃以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶解させたバインダーピッチを含浸させる

ピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易くなると共に、工業的に処理効率が低いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いてもよい。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

【0030】難黒鉛化性炭素としては、(002) 面の面間隔が 0.37 nm 以上、真密度が  $1.70 \text{ g/cm}^3$  未満であると共に、空気中での示差熱分析 (differential thermal analysis ; DTA) において 700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【0031】このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を 1200℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて 300℃～700℃で炭化した（固相炭素化過程）のち、毎分 1℃～100℃の速度で 900℃～1300℃まで昇温し、この温度を 0～30 時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

【0032】出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子 (H) と炭素原子 (C) との原子数比 H/C が例えば 0.6～0.8 である石油ピッチに酸素 (O) を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）させた化合物を用いることもできる。

【0033】この化合物における酸素の含有率は 3% 以上であることが好ましく、5% 以上であればより好ましい（特開平 3-252053 号公報参照）。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極 22 の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られ

る。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

【0034】なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化性炭素となり得る有機材料であれば、他の有機材料でもよい。

【0035】難黒鉛化性炭素としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン(P)と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

【0036】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れた充放電サイクル特性を得ることができるのでより好ましい。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0037】このような金属元素あるいは半金属元素としては、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)またはハフニウム(Hf)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 、あるいは化学式 $Ma_p Mc_q Md_r$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

【0038】中でも、4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好まし

いのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0039】このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $LiAl$ 、 $AlSb$ 、 $CuMgSb$ 、 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Ni_2Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_5Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VS$ 、 $i_2$ 、 $WSi_2$ 、 $ZnSi_2$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ 、 $SiO_v$  ( $0 < v \leq 2$ )、 $SnO_w$  ( $0 < w \leq 2$ )、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ などがある。

【0040】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの酸化物や、あるいは $LiN_3$ などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0041】また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧(すなわち電池電圧)が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。つまり、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極22にリチウム金属が析出しており、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和で表される。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。

【0042】なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会(電池工業会)の定めた指針の一つである

「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」(SBA G1101)に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となり、開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

【0043】これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。これは、負極22にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金



を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

【0044】第1に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第3に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまうのでサイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

【0045】これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極22に析出するリチウム金属の最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることが好ましい。リチウム金属の析出量が多過ぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150mAh/g以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウム金属の析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について0Vまで定電流・定電圧法で充電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で10時間以上かけて2.5Vまで放電した時の電気量から求められる。

【0046】セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつ

シャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

10 【0047】このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、熔融状態のポリオレフィン組成物に熔融状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

【0048】低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリオレフィン組成物が10質量%以上80質量%以下、更には15質量%以上70質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

30 【0049】ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140℃以上250℃以下、押し出し速度は2cm/分以上30cm/分以下とすることが好ましい。

【0050】冷却は、少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に1以上10以下、好ましくは1以上5以下の引取比で引き取ってもよい。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

40 【0051】ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に10℃を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とする

50

ことが好ましい。延伸温度が高すぎると、樹脂の溶融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

【0052】なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させる。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄は、延伸した膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物 100 質量部に対して 1 質量部未満となるまで行う。

【0053】セパレータ 23 には、液状の電解質である電解液が含まれている。この電解液は、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでいる。液状の非水溶媒というのは、例えば、非水化合物よりなり、25℃における固有粘度が 10.0 mPa・s 以下のものを言う。なお、電解質塩を溶解した状態での固有粘度が 10.0 mPa・s 以下のものでもよく、複数種の非水化合物を混合して溶媒を構成する場合には、混合した状態での固有粘度が 10.0 mPa・s 以下であればよい。

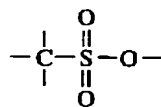
【0054】このような非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステルあるいは鎖状炭酸エステルにより代表される物質の 1 種または 2 種以上を混合したものが好ましい。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシド、リン酸トリメチルおよびこれら化合物の水素の一部または全部をフッ素に置換したものなどが挙げられる。

【0055】中でも、優れた充放電容量特性および充放電サイクル特性を実現するには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートのうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

【0056】また、非水溶媒は化 13 に示した  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質を含んでおり、これにより本実施の形態では、電解液の化学的安定性が向上し、電極と電解液との副反応を抑制することができるようになっている。

【0057】

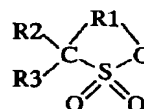
【化 13】



【0058】 $\text{CSO}_3$  構造を有する物質としては、例えば、化 14 に示した環状化合物あるいは化 15 に示した鎖状化合物が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。具体的には、化 16 に示した 1,3-プロパンスルτονあるいは化 17 に示したエチルメタンスルフォネートなどが挙げられる。なお、 $\text{CSO}_3$  構造を有する物質には分子量が大きくなると固体状のものもあるが、例えば他の溶媒に溶解されることによりその効果を得ることができるので、液状のものに限らず、固体状のものを用いてもよい。

【0059】

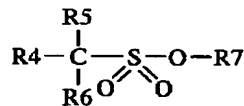
【化 14】



(式中、R1 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表し、R2 および R3 は水素、炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基をそれぞれ表す。)

【0060】

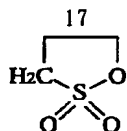
【化 15】



(式中、R4、R5 および R6 は水素、炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基をそれぞれ表し、R7 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表す。)

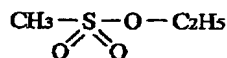
【0061】

【化 16】



【0062】

【化17】



【0063】 $\text{CSO}_3$  構造を有する物質の溶媒における含有量（濃度）は0.01質量%以上40質量%以下であることが好ましい。この範囲内において、電解液の化学的安定性をより向上させることができるからである。

【0064】リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

【0065】これらリチウム塩の含有量は溶媒に対して0.3mol/kg以上3.0mol/kg以下の範囲内であることが好ましい。この範囲外ではイオン伝導度の極端な低下により十分な電池特性が得られなくなる虞があるからである。

【0066】なお、電解液に代えて、ホスト高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、イオン伝導度が室温で1mS/cm以上であるものであればよく、組成およびホスト高分子化合物の構造に特に限定はない。電解液（すなわち液状の溶媒および電解質塩）については上述のとおりである。ホスト高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキシドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対するホスト高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の5質量%～50質量%に相当するホスト高分子化合物を添加することが好ましい。

【0067】また、 $\text{CSO}_3$  構造を有する物質の含有量およびリチウム塩の含有量は、電解液の場合と同様である。但し、ここで溶媒というのは、液状の溶媒のみを意

味するのではなく、電解質塩を解離させることができ、イオン伝導性を有するものを広く含む概念である。よって、ホスト高分子化合物にイオン伝導性を有するものを用いる場合には、そのホスト高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0068】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0069】まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、正極21を作製する。

【0070】次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、負極22を作製する。

【0071】続いて、正極集電体21aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガasket17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0072】この二次電池は次のように作用する。

【0073】この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層21bからリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解液を介して、まず、負極合剤層22bに含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層22bの外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として黒鉛を用いる場合、黒色から黄金色、更には白銀色へと変化する。

【0074】次いで、放電を行うと、まず、負極 22 に析出したりチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ 23 に含浸された電解液を介して、正極合剤層 21b に吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層 22b 中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたりチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極合剤層 21b に吸蔵される。よって、この二次電池では、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち高いエネルギー密度および良好な充放電サイクル特性が得られる。

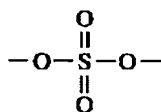
【0075】特に本実施の形態では、電解質が  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質を含んでいるので、電解質の化学的安定性が向上し、副反応が抑制され、充放電サイクル特性などの電池特性が改善される。

【0076】このように本実施の形態によれば、電解質が  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質を含むようにしたので、電解質の化学的安定性を向上させることができ、副反応を抑制することができる。よって、充放電サイクル特性などの電池特性を向上させることができる。

【0077】【第 2 の実施の形態】本発明の第 2 の実施の形態に係る二次電池は、電解質が  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質に代えて化 18 に示した  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質を含むことを除き、他は第 1 の実施の形態と同様の構成、作用および効果を有しており、同様に製造することができる。よって、ここでは同一部分についての詳細な説明を省略する。

【0078】

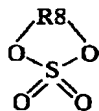
【化 18】



【0079】 $\text{OSO}_3$  構造を有する物質としては、例えば、化 19 に示した環状化合物あるいは化 20 に示した鎖状化合物が挙げられ、これらのうちのいずれか 1 種または 2 種以上が混合して用いられる。具体的には、化 21 に示した 1, 3, 2-ジオキサチオラン 2, 2-ジオキシドあるいは化 22 に示した硫酸ジメチルなどが挙げられる。なお、 $\text{OSO}_3$  構造を有する物質についても、第 1 の実施の形態で説明した  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質と同様に、固体状のものを用いてもよい。

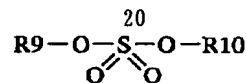
【0080】

【化 19】



【0081】

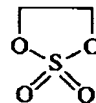
【化 20】



(式中、R8 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表す。)

【0082】

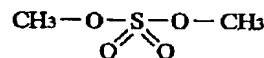
【化 21】



(式中、R9 および R10 は炭化水素基または炭化水素基に含まれる水素の少なくとも一部がハロゲンで置換された基を表す。)

【0083】

【化 22】



【0084】これら  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質の溶媒における含有量(濃度)は、0.01 質量%以上 20 質量%以下であることが好ましい。この範囲内において、電解質の化学的安定性をより向上させることができるからである。

【0085】なお、この  $\text{OSO}_3$  構造を有する物質は、第 1 の実施の形態で説明した  $\text{CSO}_3$  構造を有する物質と共に、電解質に添加されていてもよい。

【0086】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について、図 1 および図 2 を参照して詳細に説明する。

【0087】(実施例 1-1~1-14) まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) と炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$  (モル比) の割合で混合し、空気中において 900℃ で 5 時間焼成して、正極材料としてのリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物 91 質量部と、導電剤であるグラファイト 6 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を溶剤である N-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚み 20  $\mu\text{m}$  の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 21a の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極合剤層 21b を形成し、厚み 174  $\mu\text{m}$  の正極 21 を作製した。そののち、正極集電体 21a の一端にアルミニウム製の正極リード 25 を取り付け付けた。

【0088】また、負極材料として(002)面の面間隔が 0.3358 nm の粒状人造黒鉛粉末を用意し、この粒状人造黒鉛粉末 90 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を溶剤である N-メチル-

2-ピロリドンに分散して負極合剤スラリーとしたのち、厚み $10\mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体22aの両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、厚み $130\mu\text{m}$ の負極22を作製した。続いて、負極集電体22aの一端にニッケル製の負極リード26を取り付けた。

【0089】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚み $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、巻回電極体20を作製した。

【0090】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安

全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。そのうち、電池缶11の内部に電解液を注入した。

【0091】電解液には、エチレンカーボネート35質量%と、ジメチルカーボネート50質量%と、エチルメチルカーボネート15質量%とを混合した混合物に、 $\text{CSO}_3$ 構造を有する物質として1,3-プロパンスルトンまたはエチルメタンスルフォネートを添加して溶媒を形成し、それに電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1.2\text{mol/kg}$ の濃度で溶解させたものを用いた。その際、溶媒における $\text{CSO}_3$ 構造を有する物質の含有量は、実施例1-1～1-14で表1に示したように変化させた。

【0092】

【表1】

	$\text{CSO}_3$ 構造を有する物質		定格 放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	Li金属の析出	
	種類	含有量 (質量%)			完全 充電	完全 放電
実施例 1-1	1,3-プロパンスルトン	0.01	1104	80.0	有	無
実施例 1-2	1,3-プロパンスルトン	0.1	1110	82.5	有	無
実施例 1-3	1,3-プロパンスルトン	1.0	1110	85.1	有	無
実施例 1-4	1,3-プロパンスルトン	5	1112	85.5	有	無
実施例 1-5	1,3-プロパンスルトン	10	1114	85.3	有	無
実施例 1-6	1,3-プロパンスルトン	20	1112	84.0	有	無
実施例 1-7	1,3-プロパンスルトン	40	1108	80.1	有	無
実施例 1-8	エチルメタンスルフォネート	0.01	1105	80.2	有	無
実施例 1-9	エチルメタンスルフォネート	0.1	1110	82.9	有	無
実施例 1-10	エチルメタンスルフォネート	1.0	1112	85.4	有	無
実施例 1-11	エチルメタンスルフォネート	5	1114	85.6	有	無
実施例 1-12	エチルメタンスルフォネート	10	1115	85.3	有	無
実施例 1-13	エチルメタンスルフォネート	20	1112	84.0	有	無
実施例 1-14	エチルメタンスルフォネート	40	1107	80.0	有	無
比較例 1-1	—	0	1100	72.0	有	無
比較例 1-2	—	0	880	89.0	無	無
比較例 1-3	1,3-プロパンスルトン	1.0	882	89.1	無	無
比較例 1-4	エチルメタンスルフォネート	1.0	883	89.1	無	無

【0093】電池缶11の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、実施例1-1～1-14について直径14mm、高さ65

mmの円筒型二次電池を得た。

【0094】得られた実施例1-1～1-14の二次電池について、 $23^\circ\text{C}$ の環境下で充放電試験を行い、定格放電容量および放電容量維持率を求めた。その際、充電

は、400mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で充電時間の総計が4時間に達するまで行った。充電終了直前の正極21と負極22との間の電圧は4.2V、電流値は5mA以下であった。一方、放電は、400mAの定電流で電池電圧が2.75Vに達するまで行った。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。なお、定格放電容量は、2サイクル目の放電容量とし、放電容量維持率は、2サイクル目の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の比率、すなわち(200サイクル目の放電容量/2サイクル目の放電容量)×100として算出した。得られた結果を表1に示す。

【0095】また、実施例1-1～1-14の二次電池について、上述した条件で1サイクル充放電を行ったのち再度完全充電させたものを解体し、目視および<sup>7</sup>Li核磁気共鳴分光法により、負極合剤層22bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。更に、上述した条件で2サイクル充放電を行い、完全放電させたものを解体し、同様に、負極合剤層22bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。それらの結果も表1に示す。

【0096】本実施例に対する比較例1-1として、CSO<sub>3</sub>構造を有する物質を添加しないことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。また、本実施例に対する比較例1-2～1-4として、負極合剤層を厚くして負極の厚みを180μmとし、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の量を増やして充電時にリチウム金属が析出しないようにし、本実施例と同様にして二次電池を作製した。その際、比較例1-2ではCSO<sub>3</sub>構造を有する物質を添加せず、比較例1-3ではCSO<sub>3</sub>構造を有する物質として1,3-プロパンスルホンを用い、比較例1-4ではエチルメタンスルフォネートを用いた。それらの溶媒における含有量は、実施例1-3, 1-10と同じ1.0質量%とした。

【0097】比較例1-1～1-4の二次電池についても、実施例1-1～1-14と同様にして充放電試験を行い、定格放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表1に示す。

【0098】表1に示したように、実施例1-1～1-14および比較例1-1では、完全充電状態において負極合剤層22bに白銀色の析出物が見られ、<sup>7</sup>Li核磁気共鳴分光法によりリチウム金属に帰属するピークが得られた。すなわち、リチウム金属の析出が認められた。また、完全充電状態では、<sup>7</sup>Li核磁気共鳴分光法により、リチウムイオンに帰属するピークも得られ、負極合剤層22bにおいて黒鉛の層間にリチウムイオンが吸蔵されていることが認められた。一方、完全放電状態では、負極合剤層22bは黒色で白銀色の析出物は見られ

ず、<sup>7</sup>Li核磁気共鳴分光法によっても、リチウム金属に帰属するピークは見られなかった。また、リチウムイオンに帰属するピークはわずかに認められる程度であった。すなわち、負極22の容量は、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とリチウムイオンの吸蔵・離脱による容量成分との和により表されることが確認された。

【0099】これに対して、比較例1-2～1-4では、完全充電状態において、白銀色の析出物は認められず、黄金色であり、<sup>7</sup>Li核磁気共鳴分光法によってもリチウム金属に帰属するピークは見られず、リチウムイオンに帰属するピークのみが得られた。一方、完全放電状態では、黒色であり、<sup>7</sup>Li核磁気共鳴分光法によっても、リチウム金属に帰属するピークは見られず、リチウムイオンに帰属するピークがわずかに認められた。すなわち、負極の容量は、リチウムイオンの吸蔵・離脱による容量により表され、比較例1-2～1-4は既存のリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【0100】また、表1から分かるように、1,3-プロパンスルホンを含む実施例1-1～1-7およびエチルメタンスルフォネートを含む実施例1-8～1-14によれば、それらを含まない比較例1-1に比べて、高い放電容量および放電容量維持率が得られ、特に放電容量維持率については格段に優れた値が得られた。これに対して、リチウムイオン二次電池である比較例1-2～1-4では、それらを含まない比較例1-2も、1,3-プロパンスルホンを含む比較例1-3またはエチルメタンスルフォネートを含む比較例1-4も、放電容量および放電容量維持率にほとんど差がなかった。

【0101】すなわち、溶媒に1,3-プロパンスルホンまたはエチルメタンスルフォネートを含むようにすれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることができ、特に、負極22の容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表される二次電池において高い効果をえられることが分かった。

【0102】また、実施例1-1～1-14の結果から、定格放電容量および放電容量維持率は、1,3-プロパンスルホンまたはエチルメタンスルフォネートの含有量を増加させると大きくなり、極大値を示したのち小さくなる傾向が見られた。すなわち、溶媒におけるそれらの含有量を0.01質量%以上40質量%以下の範囲内とすれば、より高い効果を得られることが分かった。

【0103】(実施例2-1～2-14)CSO<sub>3</sub>構造を有する物質に代えて、OSO<sub>3</sub>構造を有する物質を添加したことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。その際、OSO<sub>3</sub>構造を有する物質として、1,3,2-ジオキサチオラン2,2-ジオキシドまたは硫酸ジメチルを用い、溶媒におけるそれらの含有量を実施例2-1～2-14で表2に示したように変化させた。

【0104】

【表2】

	OSO <sub>3</sub> 構造を有する物質		定格 放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	Li 金属の析出	
	種類	含有量 (質量%)			完全 充電	完全 放電
実施例 2-1	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	0.01	1102	80.0	有	無
実施例 2-2	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	0.1	1105	84.5	有	無
実施例 2-3	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	1.0	1107	85.0	有	無
実施例 2-4	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	5	1109	85.0	有	無
実施例 2-5	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	10	1108	84.8	有	無
実施例 2-6	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	20	1106	83.5	有	無
実施例 2-7	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	40	1101	75.0	有	無
実施例 2-8	硫酸ジメチル	0.01	1103	79.8	有	無
実施例 2-9	硫酸ジメチル	0.1	1106	84.4	有	無
実施例 2-10	硫酸ジメチル	1.0	1108	84.7	有	無
実施例 2-11	硫酸ジメチル	5	1109	84.6	有	無
実施例 2-12	硫酸ジメチル	10	1108	84.0	有	無
実施例 2-13	硫酸ジメチル	20	1105	82.1	有	無
実施例 2-14	硫酸ジメチル	40	1100	73.3	有	無
比較例 2-1	—	0	1100	72.0	有	無
比較例 2-2	—	0	880	89.0	無	無
比較例 2-3	1,3,2-ジ'オキサチオラン 2,2-ジ'オキシド'	1.0	880	88.8	無	無
比較例 2-4	硫酸ジメチル	1.0	878	88.6	無	無

【0105】実施例 2-1～2-14 についても実施例 1-1 と同様にして充放電試験を行い、定格放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表 2 に示す。

【0106】本実施例に対する比較例 2-1 として、OSO<sub>3</sub> 構造を有する物質を添加しないことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。また更に、本実施例に対する比較例 2-2～2-4 として、負極合剤層を厚くして負極の厚みを 180 μm とし、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の量を増やして充電時にリチウム金属が析出しないようにし、本実施例と同様にして二次電池を作製した。その際、比較例 2-2 では OSO<sub>3</sub> 構造を有する物質を添加せず、比較例 2-3 では OSO<sub>3</sub> 構造を有する物質として 1, 3, 2-ジ'オキサチ

オラン 2, 2-ジ'オキシドを用い、比較例 2-4 では硫酸ジメチルを用いた。それらの溶媒における含有量は、実施例 2-3, 2-10 と同じ 1.0 質量%とした。

【0107】比較例 2-1～2-4 の二次電池についても、実施例 1-1 と同様にして充放電試験を行い、定格放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表 2 に示す。

【0108】表 2 から分かるように、1, 3, 2-ジ'オキサチオラン 2, 2-ジ'オキシドを含む実施例 2-1～2-7 および硫酸ジメチルを含む実施例 2-8～2-14 によれば、それらを含まない比較例 2-1 に比べて、高い放電容量および放電容量維持率が得られ、特に放電容量維持率については格段に優れた値が得られた。これに対して、リチウムイオン二次電池である比較例 2-2

～2-4では、それらを含まない比較例2-2も、1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-ジオキシドを含む比較例2-3または硫酸ジメチルを含む比較例2-4も、放電容量および放電容量維持率にほとんど差がなかった。

【0109】すなわち、溶媒に1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-ジオキシドまたは硫酸ジメチルを含むようにすれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることができ、特に、負極22の容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表される二次電池において高い効果を得られることが分かった。

【0110】また、実施例2-1～2-14の結果から、定格放電容量および放電容量維持率は、1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-ジオキシドまたは硫酸ジメチルの含有量を増加させると大きくなり、極大値を示したのち小さくなる傾向が見られた。すなわち、溶媒におけるそれらの含有量を0.01質量%以上20質量%以下の範囲内とすれば、より高い効果を得られることが分かった。

【0111】なお、上記実施例では、 $\text{CSO}_3$  構造または $\text{OSO}_3$  構造を有する物質について具体的に例を挙げて説明したが、上述した効果は、化13に示した $\text{CSO}_3$  分子構造または化18に示した $\text{OSO}_3$  分子構造に起因するものと考えられる。よって、1, 3-プロパンスルトン、エチルメタンスルフォネート、1, 3, 2-ジオキサチオラン2, 2-ジオキシドまたは硫酸ジメチル以外のものでも、上記化14, 化15, 化19または化20などで表される一般的な化合物であれば、同様の結果を得ることができる。

【0112】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好

ましい。なお、軽金属としてリチウムを含む合金を用いる場合には、電解質中にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよく、また、負極にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよい。

【0113】また、上記実施の形態および実施例においては、電解液または固体状の電解質の1種であるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

【0114】更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型、角型あるいは大型などの二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【0115】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項24のいずれか1に記載の電池によれば、電解質が化1に示した $\text{CSO}_3$  構造または化6に示した $\text{OSO}_3$  構造を有する物質を含むようにしたので、電解質の化学的安定性を向上させることができ、充放電サイクル特性などの電池特性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

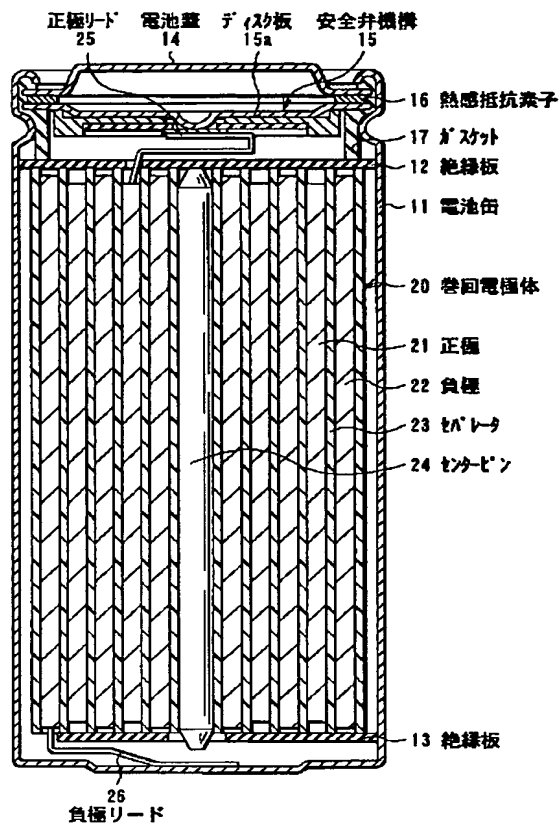
【図2】図1に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【符号の説明】

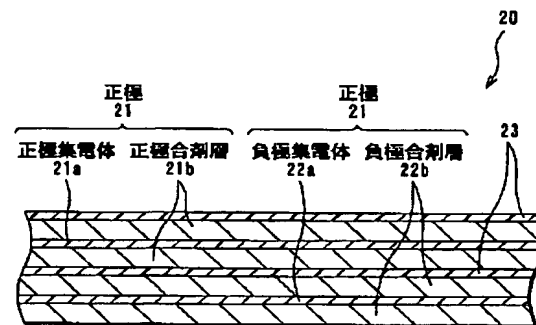
11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、15a…ディスク板、16…熱感抵抗素子、17…ガスカート、20…巻回電極体、21…正極、21a…正極集電体、21b…正極合剤層、22…負極、22a…負極集電体、22b…負極合剤層、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 足立 百恵  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ  
ー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL12  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
AM12 AM16 BJ02 BJ14 HJ01  
HJ02 HJ19  
5H050 AA07 BA17 BA18 CA07 CA08  
CA09 CB07 CB08 CB12 EA09  
EA24 EA28 HA01 HA02 HA19